

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrochemistry capacitor which used the electrolytic solution for electrochemistry capacitors, and it. It is related with the electrochemistry capacitor using the electrolytic solution for electrochemistry capacitors and it which made ultralow volume reduce in detail the glycol contained as an impurity in nonaqueous electrolyte. The electrochemistry capacitor of this invention is useful as objects for power, such as an electric vehicle which needs the object for memory backup and high current of various electronic equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] With an electrochemistry capacitor, the super capacitor which incorporated the false capacity by the oxidation reduction of an electrode as an accumulation-of-electricity element with the electric double layer capacity other than the electric double layer capacitor only using the electric double layer generated to a conventional polarizable electrode and the conventional electrolytic solution is also included (B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 183 volumes, 1539 pages, 1991). The usual electric double layer capacitor applies a binder suitable in carrying out press molding of the activated carbon particle, and the thing made to scour mutually on a charge collector metal, or makes these two polarizable electrodes counter through the electrolytic solution and a separator on an activated carbon fiber, using as a polarizable electrode what carried out plasma radiation of the aluminum, and has the structure made to seal in a case. On the other hand, using conductive polymers, such as oxide or polypyrrole, such as nickel and a ruthenium, and the poly thiophene, for the super capacitor using false capacity as an electrode is proposed (A. Rudge et al., Electrochim. Acta, 39 volumes, 273 pages, 1994). It is a common electrochemistry capacitor to drawing 1, and the sectional view of the electric double layer capacitor which is a desirable mode in this invention is shown. As for an electrode and 2, in drawing 1, 1 is [a charge collector and 3] separators. The electrolytic solution sinks into the electrode and the separator.

[0003] The drainage system electrolytic solutions, such as a sulfuric acid or a potassium-hydroxide water solution, and the nonaqueous electrolyte which dissolved quaternary ammonium salt etc. in organic solvents, such as propylene carbonate, are known by the electrolytic solution used for this kind of electrochemistry capacitor (JP, 55-41015, B). Since the electrochemistry capacitor using nonaqueous electrolyte can make withstand voltage high, it has the description which can make energy density higher than the electrochemistry capacitor using the drainage system electrolytic solution. These have spread quickly as a backup power supply of consumer electronics. What used nonaqueous electrolyte is suitable for the electrochemistry capacitor of power applications, such as an electric vehicle which has the electrostatic capacity beyond 50F which attracts especially recent years and attention. As nonaqueous electrolyte for electrochemistry capacitors, what dissolved HOUFUTSU-ized quaternary ammonium salt (Tanahashi et al., electrochemistry, 56 volumes, 892 pages, 1988) or HOUFUTSU-ized quaternary phosphonium salt (Hiratsuka et al., electrochemistry, 59 volumes, 209 pages, 1991) in the propylene carbonate solvent is put in practical use.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the electrochemistry capacitor which used these electrolytic solutions may often lack in dependability the withstand voltage and over a long period of time. The purpose of this invention is to offer the electrochemistry capacitor using the electrolytic solution for electrochemistry capacitors and it which were excellent in dependability withstand voltage and over a long period of time.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly in view of this situation, this cause is to contain the impurity, especially the glycol in the electrolytic solution, and it came to complete a header and this invention for the ability of the fall of withstand voltage, and capacity degradation of a capacitor to be controlled by reducing this amount. In addition, it was not known till now that such an impurity will affect the engine performance of an electrochemistry capacitor, especially an electric double layer capacitor.

[0006] In the electrolytic solution for electrochemistry capacitors, conductivity and decomposition voltage are high, and since the usable temperature requirement is wide, it is used by annular carbonate, such as propylene carbonate and ethylene carbonate, being fond. However, these annular carbonate usually contains dihydric alcohol (glycol), such as propylene glycol, ethylene glycol, and a diethylene glycol, as an impurity, and a glycol will be contained in the electrolytic solution which comes to dissolve a solute in the non-aqueous solvent which uses annular carbonate as a principal component with a natural thing. Annular carbonate contains ethylene glycol and a diethylene glycol as an unescapable impurity, if it is propylene carbonate to make two glycols and annular carbonate to which 1 oxide and a carbon dioxide are made to react with an elevated temperature and high pressure react under a catalyst etc. and it is ethylene carbonate about propylene glycol, since it is generally compounded from oxide or a glycol for example. Although it is desirable that it is removable as much as possible in the production process of annular carbonate as for such a glycol, by the manufacture approach mentioned above, the glycol of a considerable amount (about 200-20000 ppm) is contained in a product. Although a glycol has two hydroxyl groups in a monad, the hydroxyl group is electrochemically unstable and causes a dependability fall a withstand voltage fall and over a long period of time.

[0007] The summary of this invention is in the electrochemistry capacitor characterized by being the polarizable electrode with which either [at least] a positive electrode or a negative electrode uses a carbonaceous material as a principal component at electrolytic-solution 2.1 term for electrochemistry capacitors characterized by a glycol content being 100 ppm or less, using the electrolytic solution for electrochemistry capacitors of a publication in the electrolytic solution for electrochemistry capacitors which comes to dissolve an electrolyte in the non-aqueous solvent which uses 1. annular carbonate as a principal component at least.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

(Electrolytic solution for electrochemistry capacitors) About the electrolytic solution of this invention, the glycol content in the electrolytic solution must be 100 ppm or less. When a glycol content exceeds 100 ppm, withstand voltage falls or capacity degradation breaks out. As for the glycol content in the electrolytic solution, it is preferably good that they are [50 ppm or less / 20 ppm or less] 10 ppm or less and 5 more ppm or less still more preferably especially. In order to reduce the glycol in the electrolytic solution like the above-mentioned range, there are an approach of reducing the glycol in the annular carbonate used for a solvent, and a method of suppressing that lessen the moisture in the electrolytic solution and a glycol increases with time by hydrolysis of annular carbonate. These approaches may be independent, or may be combined and may be performed.

[0009] as the approach of reducing the glycol in annular carbonate -- for example, there is the approach of carrying out adsorption treatment of the annular carbonate to be used with adsorbents, such as the approach of carrying out superfractionation, silica gel, activated carbon, an activated alumina, and a special molecular sieve. In order to perform superfractionation, setups, such as whenever [reflux ratio, rectification temperature, and reduced pressure], become important. The approach of on the other hand

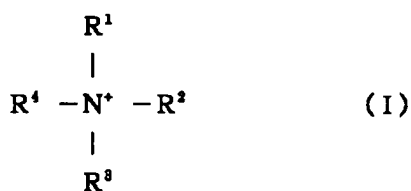
carrying out adsorption treatment has the desirable point that actuation is easy. It is dependent on the class and processing conditions of the adsorbent to be used how far the content of a glycol may be reduced by adsorption treatment. The approach of carrying out superfractionation and the approach of carrying out adsorption treatment may be performed independently, respectively, may be combined and may be performed. Moreover, the method of dissolving the solute which made the approach of lessening the moisture in the electrolytic solution, for example, was fully dried beforehand in the non-aqueous solvent which fully dehydrated beforehand, The approach of evaporating the water of the minute amount which heats and contains the solution which was dissolved in the non-aqueous solvent and obtained the solute under reduced pressure, and removing, the method of carrying out adsorption treatment of the solution which was dissolved in the non-aqueous solvent and obtained the solute with adsorbents, such as a molecular sieve, and removing water, etc. are mentioned. These approaches may be independent, or may be combined and may be performed.

[0010] The non-aqueous solvent of the electrolytic solution concerning this invention uses annular carbonate as a principal component at least. Although it is desirable to make the whole quantity of a non-aqueous solvent into annular carbonate in order to employ efficiently the property of the annular carbonate mentioned above, you may mix with other non-aqueous solvents. As an example of annular carbonate, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, etc. are mentioned. Especially being used by preference are ethylene carbonate and propylene carbonate. These are independent, or may mix and use two or more sorts. About the non-aqueous solvent mixed with annular carbonate Although not limited especially, as an example Dimethyl carbonate, Chain-like carbonate, such as ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate, Aliphatic series monocarboxylic acid ester, such as methyl acetate and methyl propionate, Gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, an acetonitrile, guru taro nitril, An adiponitrile, a methoxy acetonitrile, 3-methoxy propionitrile, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidinone, N-methyl oxazolidinone, N, and N'-dimethyl imidazolidinone, nitromethane, nitroethane, a sulfolane, dimethyl sulfoxide, trimethyl phosphate, etc. are mentioned. Even if it uses two or more kinds of these, they do not interfere.

[0011] Moreover, are conventionally known as a solute of the electrolytic solution concerning this invention. Fluoride ion, such as BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , and SbF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3 \text{ SO}_3)_2^-$, ClO_4^- , and RfSO_3^- (Rf is the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-8), An anion and quaternary ammonium ion, such as $\text{C}(\text{CF}_3 \text{ SO}_3)_3^-$, Quaternary phosphonium ion, imidazolinium ion, imidazolium ion, They are not independent or the thing which can use it, mixing two or more sorts and which is limited to this about the salt which comes to combine cations, such as the alkali-metal ion and alkaline earth metal ion of pyrrolidinium ion, an inorganic acid, and an organic acid, and ammonium ion. As an example of an anion component, the anion of organic acids, such as inorganic acids, such as boric acid, carbonic acid, silicic acid, phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a sulfurous acid, thiocyanic acid, a cyanic acid, *****, phosphorus hydrofluoric acid, arsenic hydrofluoric acid, antimony hydrofluoric acid, and perchloric acid, and methansulfonic acid, benzenesulfonic acid, and a truffe ROROME tongue sulfonic acid, can be illustrated, it is *****, phosphorus hydrofluoric acid, arsenic hydrofluoric acid, and antimony hydrofluoric acid preferably, and they are ***** and phosphorus hydrofluoric acid especially preferably. On the other hand, as an example of a cation component, a lithium, sodium, a potassium, the quaternary ammonium ion expressed with the following general formula (I), the quaternary phosphonium ion expressed with the following general formula (II) can be illustrated.

[0012]

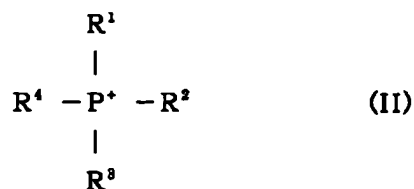
[Formula 1]



[0013] (Among a formula, the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may have a substituent may be expressed, or it may join together through a direct or nitrogen atom mutually, and R1, R2, R3, and R4 may form a ring independently, respectively)

[0014]

[Formula 2]



[0015] (Among a formula, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10 may be expressed, or it may join together mutually, and R1, R2, R3, and R4 may form a ring independently, respectively)

[0016] the carbon number of the hydrocarbon group which may have a substituent in a formula (I) -- 1-10 -- it is 1-4 preferably and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, benzyl, etc. are mentioned as the example. Moreover, as an example of a ring, a cyclohexyl radical, a piperidyl radical, a pyrrolidyl radical, a pyridyl radical, an imidazolyl radical, etc. are mentioned, for example.

[0017] And as an example of a radical expressed with a formula (I), tetramethylammonium, triethyl methylammonium, diethyl dimethylammonium, ethyl trimethylammonium, tetraethylammonium, tetrabutylammonium, N, and N-dimethylpyrrolidinium, N-ethyl-N-methyl pyrrolidinium, N, and N-dimethyl piperidinium, benzyl trimethylammonium, N-ethyl pyridinium, N, and N'-dimethyl imidazolium etc. is mentioned, for example. Triethyl methylammonium and tetraethylammonium are desirable in these.

[0018] moreover, a formula (II) -- setting -- the carbon number of a hydrocarbon group -- 1-10 -- it is 1-4 preferably and they are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, etc. as the example, for example. And as an example of a radical expressed with a formula (II), tetramethylphosphonium, triethyl methyl phosphonium, tetraethyl phosphonium, tetra-propyl phosphonium, tetrabutyl phosphonium ion, etc. are mentioned, for example.

[0019] In the combination of said solvent and solute, since the annular carbonate solvent independent or the mixed solvent used by this invention does not carry out the little deer dissolution of an alkali-metal salt and the ammonium salt, it is desirable to use quarternary ammonium salt and quaternary phosphonium salt, and its quarternary ammonium salt which is easy to come to hand is the most desirable. L. is suitable for the content of the solute occupied in the electrolytic solution in 0.1-3 mols /, and its l. is especially desirable in 0.5-2 mols /. If concentration is too low, since the conductivity of the electrolytic solution is low, internal resistance will increase. Conversely, when, and it becomes low temperature, there is **** which a salt deposits and produces fault. [too] 300 ppm or less of 100 ppm or less of moisture content in the electrolytic solution are 30 ppm or less still more preferably preferably. If moisture content exceeds 300 ppm, electrochemical stability will fall.

[0020] (Electrochemistry capacitor) Since the principal component of the polarizable electrode of the electrochemistry capacitor concerning this invention has the moderate electric conductivity which is inactive electrochemically to the electrolytic solution, its carbonaceous material is desirable, and it is desirable that the specific surface area for which it asked with the BET adsorption method by the nitrogen adsorption process uses the porous carbonaceous material 10m2 / more than g from the point that the electrode interface which a charge accumulates especially is large. Although the specific surface area of a porous carbonaceous material does not generally have ***** from the reasons of a fall of the bulk density accompanied by the electrostatic capacity per unit area by the carbonaceous kind (F/m2), and a raise in specific surface area etc., the specific surface area for which it asked with the BET adsorption method by the nitrogen adsorption process has desirable 30-2500m2 / g, the electrostatic capacity of specific surface area per volume is large, and especially the activated carbon of 300-

2300m² / g has it. [desirable] In the case of a granular carbonaceous material, 30 micrometers or less of mean particle diameter are desirable in respect of improvement in the bulk density of an electrode, and reduction of internal resistance.

[0021] Both the polarizable electrode objects that make a carbonaceous material a subject consist of a carbonaceous material, and an electric conduction agent and the binder matter. This electrode object can be fabricated by the approach learned conventionally. For example, after adding and mixing polytetrafluoroethylene, press forming is carried out and it is obtained by the mixture of a carbonaceous material and acetylene black. Moreover, after mixing and casting a carbonaceous material and binder matter, such as a pitch, tar, and phenol resin, it heat-treats under an inert atmosphere and a sintered compact is obtained. Furthermore, it is also possible to sinter only a carbonaceous material and to consider as a polarizable electrode not using an electric conduction agent and a binder. Moreover, it is also possible to sinter a carbonaceous material and a binder and to consider as a polarizable electrode not using an electric conduction agent. Electrodes may be any of the thin spreading film, the shape of a sheet, a tubular Plastic solid, and the tubular Plastic solid that consists of a composite further.

[0022] A kind of electric conduction [at least] agent chosen from the group which consists of metal fibers, such as carbon black, such as acetylene black and KETCHIEN black, a natural graphite, a thermal-expansion graphite, a carbon fiber, ruthenium oxide, titanium oxide, aluminum, and nickel, as an electric conduction agent used for this electrode object is desirable. in order that acetylene black and especially KETCHIEN black are desirable, for example, the rate of activated carbon will decrease if many [too], although the loadings with activated carbon change with bulk density of activated carbon when a carbonaceous material is activated carbon, and capacity may decrease at the point whose conductivity improves a little and effectively -- the weight of activated carbon -- it is especially [about 10 - 30% of] desirable 5 to 50%.

[0023] As binder matter, it is desirable to use at least one or more kinds in polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, a carboxymethyl cellulose, fluoro olefine copolymer crosslinked polymer, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyimide, a petroleum pitch, a coal pitch, and phenol resin. That there should just be corrosion resistance electrochemically and chemically, although the charge collector of the electrochemistry capacitor concerning this invention is not limited especially, it has stainless steel, aluminum, titanium, and a tantalum in a positive electrode, and stainless steel, nickel, copper, etc. are suitably used with a negative electrode, for example. The separator of the electrochemistry capacitor concerning this invention has thin thickness, an ingredient with high ion permeability with high electronic insulation is desirable, and although not limited especially, nonwoven fabrics, such as polyethylene and a polypropylene ingredient, are used suitably, for example.

[0024]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not limited by these examples unless the summary is exceeded. In addition, the content (weight criteria) of the glycol in the electrolytic solution was measured with the gas chromatography.

[0025] The content of the propylene glycol of the electrolytic solution which dissolved and obtained 1.5 mols [/ l.] triethylmethylammonium tetrafluoroborate to the propylene carbonate solvent refined example 1 was 3 ppm. About this electrolytic solution, in order to evaluate withstand voltage, platinum was used for the operation pole and the counter electrode, the electrical-potential-difference scan was performed with the trace speed of 5mV/second by having made silver / perchloric acid silver into the reference pole, and the electrical potential difference when 0.1 mA/cm^2 current flows was made into oxidation potential and reduction potential to the operation pole face product, respectively. It is shown that it is high withstand voltage, so that the difference is large. A result is shown in Table 1. On the other hand, in order to evaluate the engine performance as an electrochemistry capacitor, it produced as follows. 50 kgf/cm² after kneading the mixture which consists of 80 % of the weight (specific surface area of 1700m² / g, mean particle diameter of 10 micrometers) of coconut husks system activated carbon powder obtained by carrying out steam activation processing of the carbonaceous material, 10 % of the weight of acetylene black, and 10 % of the weight of polytetrafluoroethylenes Pressurization molding was carried out by the pressure, the disc-like molding object with a diameter [of 10mm] and a

thickness of 0.5mm was acquired, and this was made into the polarizable electrode. This molding actuation was repeated and the polarizable electrode which has the same presentation and the same configuration was obtained one more sheet. After drying the acquired molding object of two sheets at 300 degrees C among the vacuum of 0.1 or less Torrs for 3 hours, these were moved all over the glove compartment of nitrogen-gas-atmosphere mind. To the polarizable electrode object of two sheets after radiationnal cooling (activated carbon molding object), the above-mentioned electrolytic solution was infiltrated under reduced pressure. between the polarizable electrodes of these [into which the electrolytic solution was infiltrated] two sheets -- the separator made from polyethylene -- inserting -- the inside of the case made from stainless steel -- the gasket made from polypropylene -- minding -- the electrochemistry capacitor as shown in drawing 1 was obtained by closing and stopping. Initial electrostatic capacity was 25 degrees C, and the obtained electrochemistry capacitor was discharged and asked for it by 1.16mA constant current, after it impressed the electrical potential difference of 2.8V. After holding at 70 degrees C as endurance evaluation of an electrochemistry capacitor for 1000 hours, impressing the electrical potential difference of 2.8V, the electrostatic capacity after discharging by 1.16mA constant current was measured, and the electrostatic-capacity rate of change which ******(ed) the value with initial electrostatic capacity was adopted. A result is shown in Table 1.

[0026] In example 2 example 1, except that the content of propylene glycol was 7 ppm, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 3 example 1, except that the content of propylene glycol was 15 ppm, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 4 example 1, except that the content of propylene glycol was 30 ppm, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example of comparison 1 example 1, except that the content of propylene glycol was 0.1%, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

[0027] In example of comparison 2 example 1, except that the content of propylene glycol was 1%, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 5 example 1, the solvent which mixed propylene carbonate and ethylene carbonate by the weight ratio 1:1 is used instead of a propylene carbonate solvent, and except that the content of propylene glycol was [the content of 4 ppm and ethylene glycol] 3 ppm, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example of comparison 3 example 5, except that the content of propylene glycol was [the content of 500 ppm and ethylene glycol] 400 ppm, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

[0028] In example of comparison 4 example 5, except that the content of propylene glycol was [the content of 0.5% and ethylene glycol] 0.4%, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 6 example 2, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1 except having used tetraethylammonium tetrafluoroborate instead of triethylmethylammonium tetrafluoroborate.

Except that the content of propylene glycol was 0.1% in example of comparison 5 example 6, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

表 1

	電解液		グリコール含有量 (合計)	耐電圧 (V)		キャパシタの特性	
	電解質	非水溶媒		酸化電位	還元電位	初期容量(F)	容量劣化率(%)
実施例 1	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	3 ppm	2.3	-3.0	1.21	-12
実施例 2	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	7 ppm	2.3	-2.9	1.22	-13
実施例 3	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	15 ppm	2.2	-2.9	1.24	-15
実施例 4	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	30 ppm	2.1	-2.8	1.26	-17
比較例 1	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	0.1 %	1.3	-2.4	1.13	-28
比較例 2	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	1 %	0.8	-2.2	0.95	-53
実施例 5	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	7 ppm	2.3	-2.9	1.34	-10
比較例 3	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	900 ppm	1.4	-2.4	1.18	-24
比較例 4	$\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	0.9 %	0.9	-2.2	0.91	-45
実施例 6	$\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	PC	7 ppm	2.3	-2.8	1.23	-14
比較例 5	$\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	PC	0.1 %	1.3	-2.4	1.10	-30

PC : プロピレンカーボネート
EC : エチレンカーボネート

[0030]

[Effect of the Invention] Since the electrolytic solution of this invention has few contents of the glycol which is an impurity, it excels in dependability withstand voltage and over a long period of time, and the electrochemistry capacitor using this is suitable as objects for power, such as an electric vehicle which needs the object for memory backup and high current of various electronic equipment.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-331887

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/038
H01M 10/40

(21)Application number : 11-153490

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 01.06.1999

(72)Inventor : UE MAKOTO
TAKEUCHI SACHIE
OURA YASUSHI
TAKEHARA MASAHIRO
CHOKAI AKIKO

(30)Priority

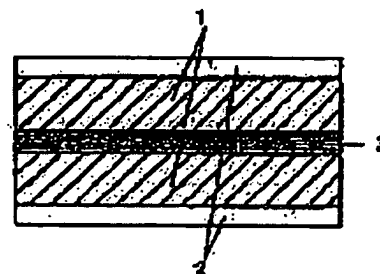
Priority number : 11071647 Priority date : 17.03.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE SOLUTION FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR AND ELECTROCHEMICAL CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a superior withstanding voltage and a long type reliability by specifying the glycol content in an electrochemical capacitor electrolyte soln.

SOLUTION: A mixture of coconut husk type activated carbon powder obtained by activating a carbonaceous substance with steam, acetylene black, and polytetrafluoroethylene is kneaded, pressure formed into a disc compact to be a polarizable electrode 2. This forming step is repeated to obtain another polarizable electrode identical in compsn. and shape, the obtained two compacts are dried and left cold and impregnated with an electrolyte soln. A separator 3 is sandwiched between the two polarizable electrodes 2 impregnated with the electrolyte soln., and all are caulked and sealed through a gasket in a case to obtain an electrochemical capacitor. The propylene glycol content of the electrolyte soln. contg. trimethyl-ethyl ammonium tetrafluoroborate dissolved in a propylene carbonate solvent is 100 ppm or less.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 08.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-331887

(P2000-331887A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000.11.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 G 9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D 5 H 0 2 9

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-153490

(22) 出願日 平成11年6月1日 (1999.6.1)

(31) 優先権主張番号 特願平11-71647

(32) 優先日 平成11年3月17日 (1999.3.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 竹内 佐千江

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 耐電圧及び長期信頼性に優れた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタの提供。

【解決手段】 1. 環状カーボネートを少なくとも主成分とする非水溶媒に電解質が溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、グリコールの含有量が100ppm以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。2. 1項に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状カーボネートを少なくとも主成分とする非水溶媒に電解質が溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、グリコールの含有量が100 ppm以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項2】 電解質が第四級アンモニウム塩である請求項1に記載の電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項3】 電解質が第四級ホスホニウム塩である請求項1に記載の電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項5】 炭素質物質が活性炭である請求項4に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項6】 請求項1ないし3のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用電解液を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。詳しくは、非水電解液中に不純物として含まれるグリコールを極微量に低減させた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。本発明の電気化学キャパシタは、各種電子機器のメモリーバックアップ用や大電流を必要とする電気自動車等のパワー用として有用である。

【0002】

【従来の技術】電気化学キャパシタとは、従来の分極性電極と電解液に生成する電気二重層のみを利用した電気二重層コンデンサの他に、電気二重層容量と共に電極の酸化還元による疑似容量を蓄電要素として取り込んだスーパーキャパシタも含む(B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 183巻, 1539頁, 1991年)。通常の電気二重層コンデンサは、活性炭粒子をプレス成型したり、適当なバインダーと練り合わせたものを集電体金属上に塗布したり、或いは活性炭素繊維上にアルミニウムをプラズマ放射したものを分極性電極として用い、この二つの分極性電極を電解液とセパレータを介して対向させ、ケースの中に密封させた構造を有する。一方、疑似容量を用いたスーパーキャパシタには、ニッケルやルテニウム等の酸化物或いはポリピロールやポリチオフェン等の導電性高分子を電極として利用することが提案されている(A. Rudge, Electrochim. Acta, 39巻, 273頁, 1994年)。図1に、一般的な電気化学キャパシタであり、本発明における好ましい態様である電気二重層コンデンサの断面図を示す。図1において、1は電

2

極、2は集電体、3はセパレータである。電解液は、電極及びセパレータに含浸されている。

【0003】この種の電気化学キャパシタに使用される電解液には、硫酸或いは水酸化カリウム水溶液等の水系電解液と、プロピレンカーボネート等の有機溶媒に第四級アンモニウム塩等を溶解した非水電解液が知られている(特公昭55-41015号公報)。非水電解液を用いる電気化学キャパシタは、耐電圧を高くできるため、水系電解液を用いる電気化学キャパシタよりエネルギー密度を高くできる特徴がある。これらは、民生用電子機器のバックアップ電源として急速に普及している。特に近年、注目を集めている50F以上の静電容量を有する電気自動車等のパワー用途の電気化学キャパシタには、非水電解液を使用したものが適している。電気化学キャパシタ用の非水電解液として、プロピレンカーボネート溶媒にホウフッ化第四級アンモニウム塩(糊糊ら、電気化学、56巻、892頁、1988年)或いはホウフッ化第四級ホスホニウム塩(平塚ら、電気化学、59巻、209頁、1991年)を溶解させたものが実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの電解液を使用した電気化学キャパシタは、しばしばその耐電圧及び長期信頼性に欠けることがある。本発明の目的は、耐電圧及び長期信頼性に優れた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、この原因は、電解液中に不純物、特にグリコールが含まれていることにあり、この量を低減することにより耐電圧の低下及びキャパシタの容量劣化を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、このような不純物が、電気化学キャパシタ、特に電気二重層コンデンサの性能に影響を与えることは今迄知られていなかった。

【0006】電気化学キャパシタ用の電解液では、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネートが電気伝導率及び分解電圧が高く、使用可能温度範囲が広いため好んで使用される。しかし、これら環状カーボネートは、通常は不純物としてプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の二価アルコール(グリコール)を含んでおり、環状カーボネートを主成分とする非水溶媒に溶質を溶解してなる電解液には、当然のことながらグリコールが含まれることになる。環状カーボネートは、1)オキシドと二酸化炭素とを高温、高圧で反応させる、2)グリコールと環状カーボネートを触媒下反応させる等、一般にオキシド又はグリコールから合成されるため、例えばプロピレンカーボネートであればプロピレングリコールを、エ

チレンカーボネートであればエチレングリコールやジエチレングリコールを不可避的不純物として含む。このようなグリコールは、環状カーボネートの製造工程においてできるだけ除去できることが望ましいが、上述した製造方法では相当量(200~2000ppm程度)のグリコールが生成物に含まれる。グリコールは一分子中に二個の水酸基を有するが、水酸基は電気化学的に不安定であり、耐電圧低下及び長期信頼性低下の原因となる。

【0007】本発明の要旨は、

1. 環状カーボネートを少なくとも主成分とする非水溶媒に電解質が溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、グリコール含有量が100ppm以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液

2. 1項に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ、にある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。(電気化学キャパシタ用電解液)本発明の電解液については、電解液中のグリコール含有量が100ppm以下でなければならない。グリコール含有量が100ppmを超える場合には、耐電圧が低下するとか、容量劣化が起きたりする。電解液中のグリコール含有量は、好ましくは50ppm以下、更に好ましくは20ppm以下、特に10ppm以下、更には5ppm以下であるのが良い。電解液中のグリコールを上記範囲のように低減させるには、例えば、溶媒に使用する環状カーボネート中のグリコールを低減する方法、電解液中の水分を少なくして環状カーボネートの加水分解によりグリコールが経時的に増加するのを抑える方法がある。これらの方法は単独で又は組み合わせて行って良い。

【0009】環状カーボネート中のグリコールを低減する方法として、例えば、用いる環状カーボネートを精密蒸留する方法、シリカゲル、活性炭、活性アルミナ、特殊なモレキュラーシーブ等の吸着剤で吸着処理する方法がある。精密蒸留を行うには、還流比、精留温度、減圧度等の設定条件が重要になる。一方、吸着処理する方法は操作が容易である点が好ましい。吸着処理によりグリコールの含有量をどこまで低減させ得るかは、用いる吸着剤の種類及び処理条件に依存する。精密蒸留する方法及び吸着処理する方法はそれぞれ単独で行っても良いし、組み合わせて行っても良い。また、電解液中の水分を少なくする方法として、例えば、予め十分に乾燥した溶質を予め十分に脱水した非水溶媒に溶解させる方法、溶質を非水溶媒に溶解させて得た溶液を減圧下で加熱して含有されている微量の水を蒸発させて除去する方法、溶質を非水溶媒に溶解させて得た溶液をモレキュラーシーブ等の吸着剤で吸着処理して水を除去する方法等が挙

げられる。これらの方法は単独で又は組み合わせて行って良い。

【0010】本発明に係る電解液の非水溶媒は、環状カーボネートを少なくとも主成分とする。前述した環状カーボネートの特性を生かすためには、非水溶媒の全量を環状カーボネートとするのが好ましいが、他の非水溶媒と混合しても良い。環状カーボネートの具体例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。特に好んで使用されるのは、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートである。これらは単独で又は二種以上を混合して使用してもよい。環状カーボネートと混合する非水溶媒については、特に限定されるものではないが、具体例として、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の脂肪族モノカルボン酸エステル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、トリメチルフォスフェイト等が挙げられる。これらは二種類以上使用しても差し支えない。

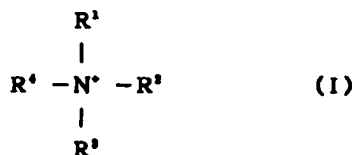
【0011】また、本発明に係る電解液の溶質として、例えば、従来より知られている、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、等のフッ化イオン、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^+$ 、 $\text{C}(\text{F}_3\text{SO}_2)_2^+$ 、 RfSO_2^+ (Rf は炭素数1~8のフルオロアルキル基)、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^+$ 等のアニオンと第四級アンモニウムイオン、第四級ホスホニウムイオン、イミダゾリニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、無機酸及び有機酸のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン等のカチオンとを組み合わせてなる塩を、単独或いは二種以上混合して使用することができ、これに限定されるものではない。アニオン成分の具体例としては、硼酸、炭酸、珪酸、磷酸、亜磷酸、次亜磷酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、チオシアン酸、シアン酸、硼弗化水素酸、磷弗化水素酸、砒素弗化水素酸、アンチモン弗化水素酸、過塩素酸等の無機酸、及び、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフロロメタンスルホン酸等の有機酸のアニオンを例示することができ、好ましくは硼弗化水素酸、磷弗化水素酸、砒素弗化水素酸、アンチモン弗化水素酸であり、特に好ましくは硼弗化水素酸、磷弗化水素酸である。一方、カチオン成分の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、下記一般式(I)で表わされる第四級アンモニウムイオン、及び下記一般式(II)で表わされる第四級ホスホニウムイオ

5

ン等を例示することができる。

【0012】

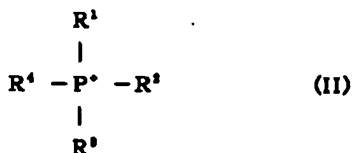
【化1】



【0013】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1~10の炭化水素基を表わすか、或いは互いに直接又は窒素原子を介して結合して環を形成してもよい)

【0014】

【化2】



【0015】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基を表わすか、又は互いに結合して環を形成してもよい)

【0016】式(I)において、置換基を有してもよい炭化水素基の炭素数は1~10、好ましくは1~4であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンジル基等が挙げられる。また、環の具体例としては、例えばシクロヘキシル基、ピペリジル基、ピロリジル基、ピリジル基、イミダゾリル基等が挙げられる。

【0017】そして、式(I)で表わされる基の具体例としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、N、N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N、N-ジメチルピペリジニウム、ペンジルトリメチルアンモニウム、N-エチルピリジニウム、N、N'-ジメチルイミダゾリウム等が挙げられる。これらの中、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0018】また、式(II)において、炭化水素基の炭素数は1~10、好ましくは1~4であり、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等である。そして、式(II)で表わされる基の具体例としては、例えばテトラメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウムイオン等が挙げられる。

【0019】前記溶媒と溶質との組合せにおいて、本発明で使用する環状カーボネート溶媒単独或いは混合溶媒

6

は、アルカリ金属塩、アンモニウム塩を少量しか溶解しないので、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩を使用することが好ましく、入手しやすい第四級アンモニウム塩が最も好ましい。電解液中に占める溶質の含有量は、0.1~3モル/リットルが適当であり、特に0.5~2モル/リットルが好ましい。濃度が低すぎると、電解液の導電率が低いために内部抵抗が増大する。逆に高すぎると、低温になった時に塩が析出して不具合を生じる恐れがある。電解液中の含水量は300ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは30ppm以下である。含水量が300ppmを超えると電気化学的安定性が低下する。

【0020】(電気化学キャパシタ)本発明に係る電気化学キャパシタの分極性電極の主成分は、電解液に対して電気化学的に不活性で、且つ、適度な電気導電性を有することから炭素質物質が好ましく、特に、電荷が蓄積する電極界面が大きい点から、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔性炭素質物質を用いることが好ましい。多孔性炭素質物質の比表面積は、炭素質種による単位面積当りの静電容量(F/m^2)、高比表面積化を伴う高密度の低下等の理由から一概には言えないが、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積は $30\sim2500\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に、比表面積が $300\sim2300\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭は、体積当りの静電容量が大きく、好ましい。粒状の炭素質物質の場合、電極の高密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0021】炭素質物質を主体とする分極性電極体は、共に、炭素質物質、導電剤とバインダー物質から構成される。該電極体は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、炭素質物質とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、炭素質物質とビッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合・成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体を得られる。更に、導電剤、バインダーを用いず、炭素質物質のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。また、導電剤を用いず、炭素質物質とバインダーを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状又は板状の成形体、更には複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0022】該電極体に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好まし

く、例えば、炭素質物質が活性炭の場合、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5～50%、特に10～30%程度が好ましい。

【0023】バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち、少なくとも一種以上用いるのが好ましい。本発明に係る電気化学キャパシタの集電体は、電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。本発明に係る電気化学キャパシタのセパレータは、厚さが薄く、電子絶縁性が高くイオン通過性の高い材料が好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン材料等の不織布が好適に使用される。

【0024】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例により限定されるものではない。なお、電解液中のグリコールの含有量（重量基準）はガスクロマトグラフィーにより測定した。

【0025】実施例1

精製したプロピレンカーボネート溶媒に、1.5モル/リットルのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレータを溶解して得た電解液のプロピレングリコールの含有量は3ppmであった。この電解液について、耐電圧を評価するため、白金を作用極及び対極に使用し、銀/過塩素酸銀を参照極として、5mV/秒の掃引速度で電圧走査を行い、作用極面積に対し、 $\pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ 電流が流れた時の電圧をそれぞれ酸化電位、還元電位とした。その差が大きい程、高い耐電圧であることを示すものである。結果を表1に示す。一方、電気化学キャパシタとしての性能を評価するため、次のように作製した。炭素質物質を水蒸気賦活処理して得られた椰子殻系活性炭粉末（比表面積 $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ ）80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、 50 kgf/cm^2 の圧力で加圧成型して直径10mm、厚さ0.5mmの円盤状の成型体を得、これを分極性電極とした。この成型操作を繰り返して、同一の組成及び形状を有する分極性電極を更に一枚得た。得られた二枚の成型体を 0.1 Torr 以下の真空中、 300°C で3時間乾燥した後、これらを窒素ガス雰囲気グローブボックス中へ移動した。放冷後の二枚の分極性電極（活性炭成型体）へ、上記の電解液を減圧下で含浸させた。電解液を含浸させたこれら二

枚の分極性電極の間にポリエチレン製セパレータを挟み、ステンレス製ケース内にポリプロピレン製ガスケットを介してかしめ封じることにより、図1に示すような電気化学キャパシタを得た。初期静電容量は、得られた電気化学キャパシタに、 25°C で、2.8Vの電圧を印加した後、1.16mAの定電流で放電して求めた。電気化学キャパシタの耐久性評価としては、2.8Vの電圧を印加しながら、 70°C で1000時間保持した後、1.16mAの定電流で放電した後の静電容量を測定し、その値を初期静電容量で除した静電容量変化率を採用した。結果を表1に示す。

【0026】実施例2

実施例1において、プロピレングリコールの含有量が7ppmであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、プロピレングリコールの含有量が15ppmであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

20 実施例4

実施例1において、プロピレングリコールの含有量が30ppmであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

比較例1

実施例1において、プロピレングリコールの含有量が0.1%であった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0027】比較例2

実施例1において、プロピレングリコールの含有量が1%であった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例5

実施例1において、プロピレンカーボネート溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを重量比1:1で混合した溶媒を使用し、プロピレングリコールの含有量が4ppm、エチレングリコールの含有量が3ppmであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

比較例3

40 実施例5において、プロピレングリコールの含有量が500ppm、エチレングリコールの含有量が400ppmであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0028】比較例4

実施例5において、プロピレングリコールの含有量が0.5%、エチレングリコールの含有量が0.4%であった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例6

50 実施例2において、トリエチルメチルアンモニウムテ

ラフルオロボレートに代わってテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを使用した以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

比較例5

実施例6においてプロピレングリコールの含有量が0。*

* 1%であった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	電解液		グリコール含有量 (合計)	耐電圧 (V)		キャパシタの特性	
	電解質	非水溶媒		酸化電位	還元電位	初期容量(F)	容量劣化率(%)
実施例1	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	3 ppm	2.3	-3.0	1.21	-12
実施例2	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	7 ppm	2.3	-2.9	1.22	-13
実施例3	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	15 ppm	2.2	-2.9	1.24	-15
実施例4	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	30 ppm	2.1	-2.8	1.26	-17
比較例1	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	0.1 %	1.3	-2.4	1.13	-28
比較例2	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC	1 %	0.8	-2.2	0.95	-53
実施例5	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	7 ppm	2.3	-2.9	1.34	-10
比較例3	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	900 ppm	1.4	-2.4	1.18	-24
比較例4	$\text{Et}_4\text{MeN}^+ \text{BF}_4^-$	PC:EC=1:1	0.9 %	0.9	-2.2	0.91	-45
実施例6	$\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	PC	7 ppm	2.3	-2.8	1.23	-14
比較例5	$\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	PC	0.1 %	1.3	-2.4	1.10	-30

PC:プロピレンカーボネート
EC:エチレンカーボネート

【0030】

【発明の効果】本発明の電解液は不純物であるグリコールの含有量が少ないために、耐電圧及び長期信頼性に優れており、これを用いた電気化学キャパシタは各種電子機器のメモリーバックアップ用や大電流を必要とする電気自動車等のパワー用として好適である。

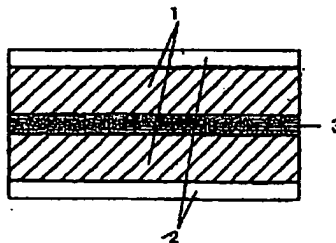
※【図面の簡単な説明】

【図1】電気二重層コンデンサの断面図。

【符号の説明】

- 1 電極
2 集電体
3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大浦 靖

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(7)

特開2000-331887

(72)発明者 島海 明子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) SH029 AJ02 AJ05 AK06 AK08 AL06
AL08 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 HJ01 HJ10